

[Previous Doc](#)    [Next Doc](#)    [Go to Doc#](#)  
[First Hit](#)

[Generate Collection](#)

L3: Entry 8 of 39

File: JPAB

Feb 7, 1989

PUB-NO: JP401036774A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01036774 A

TITLE: CERAMIC COATING METHOD FOR METAL

PUBN-DATE: February 7, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MORIYA, YOSHIO	
KOIZUMI, SOEI	
KANDA, MASATOMO	
MATSUSHIMA, YASUNOBU	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON PARKERIZING CO LTD	

APPL-NO: JP62192591

APPL-DATE: August 3, 1987

INT-CL (IPC): C23C 28/04; B28B 19/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a ceramics film free from peeling at high temp., by subjecting a metallic material to chemical convention treatment or electrolytic treatment to form an aluminum phosphate film and then applying ceramic coating to the above film.

CONSTITUTION: Chemical conversion treatment or electrolytic treatment is applied to a metallic material in an acidic phosphoric acid solution of pH 1.5~5.0 containing aluminum ions and phosphoric acid ions by 0.01~10g/l and 1~100g/l, respectively, to form an aluminum phosphate film. After subjected this film, if necessary, to drying and burning, ceramic coating is applied to the above film by an application and baking method, etc. By the above procedure, the above film is formed into an undercoat layer consisting of stable AlPO<sub>4</sub> and the adhesive strength of the ceramics film can be improved. Accordingly, this ceramics film is free from peeling at high temp. and the high-temp. oxidation of a base metal can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

[Previous Doc](#)    [Next Doc](#)    [Go to Doc#](#)

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-36774

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 23 C 28/04  
// B 28 B 19/00

識別記号

府内整理番号  
7141-4K  
7351-4G

⑩公開 昭和64年(1989)2月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑪発明の名称 金属へのセラミックコーティング法

⑫特願 昭62-192591

⑬出願 昭62(1987)8月3日

⑭発明者 盛屋 喜夫 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本バーカライジング株式会社内  
 ⑭発明者 小泉 宗栄 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本バーカライジング株式会社内  
 ⑭発明者 神田 正智 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本バーカライジング株式会社内  
 ⑭発明者 松島 安信 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本バーカライジング株式会社内  
 ⑮出願人 日本バーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号  
 ⑯代理人 弁理士 青木 朗 外5名

## 明細書

## 1. 発明の名称

金属へのセラミックコーティング法

## 2. 特許請求の範囲

1. 金属材料を化成処理又は電解処理してリン酸アルミニウム被膜を形成させ、次いで、該被膜上にセラミックコーティングを施すことを特徴とする金属へのセラミックコーティング法。

2. アルミニウムイオンを0.01~10g/l、リン酸イオンを1~100g/l含有するpH1.5~5.0の酸性リン酸溶液中で上記処理を行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は金属へのセラミックコーティング法に関するものである。近年、耐熱性、耐酸化性向上のため金属にセラミックコーティングを行なうことが盛んになりつつあり、高温に暴されても剥離し難いセラミックコーティングを施すための種々の提案がなされている。本発明は、かかる性

質を達成するために、金属の前処理を行なうこととを特徴とする金属のセラミックコーティング方法に関するものである。

## (従来の技術)

近年、耐熱性、耐酸化性が要求される金属材料に対してセラミックコーティングを行なうこととが盛んになりつつある。

「セラミックコーティング技術の開発動向及び新産業分野への利用動向に関する調査研究(財團法人 日本産業技術振興協会、1985年3月発行)」の第206~209頁によると、TiC、SiCなどの炭化物系、TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などの窒化物系、TiO<sub>2</sub>などの酸化物系、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物系、MoS<sub>2</sub>などのケイ化物系などのセラミックを金属にコーティングすることにより耐熱性、耐酸化性などに関して金属の性質は格段と改良されることが説明されている。

また、セラミックスを金属上にコーティングする方法としては溶射法、イオンスパッタリング法、化学蒸着法(CVD法)、塗布乾燥法、塗布

焼付法などがある。塗布焼付法は、ガラスフリットなどを利用して677~871°Cという高温で処理する方法（特公昭55-26714号参照）と、通常の無機塗料の焼付温度で処理する方法とがある。

これらのいずれの方法でも、機械的もしくは化学的に清浄にした金属表面に直接セラミックスをコーティングするものである。

この点に関し、前掲「セラミックスコーティング、調査研究」によると、金属アルコキシド系塗料では、下地はアルカリ洗浄のみよいとされ（第25頁）、アルカリ金属ケイ酸塩系塗料ではサンドブラストによる粗面化に加えて塗料に反応性化学結合を導入し、下地金属と反応させることが必要であるとされ、また高温用コーティング剤ではセラミックと金属とを化学結合により結合させることが重要である、との説明がなされている。

また、シリコーン塗料の一種として、バインダーに変成シリコーンワニスを使用し、セラミッ

クとしてアルミナ・シリカ短纖維を使用した耐熱塗料が最近市販された（日経ニューマテリアル、1986.5.19、第101頁）。この塗料の特長の一つは塗膜が金属の膨張に追従できるところにあると紹介されている。

#### （発明が解決しようとする問題点）

従来の方法では、CVD法以外はコーティング被膜と素地金属との密着性が充分でなく、セラミックコーティングの使用を意図する高温下では金属とセラミックスの熱膨張率の違いや素地金属の酸化により、セラミックコーティングが剥離する問題があった。

これに対して、従来から塗料（セラミック）と金属の反応を高める観点からの考察はあったが、この方法は金属と塗料の化学組成による適用制限が原理的に存在するので、本発明はこのような制限がない手段によって、金属上にコーティングしたセラミックス被膜が高温下で剥離したり、素地金属が高温酸化する事を防止し、もって、充

分に実用に耐えられるようなセラミックコーティング方法を提供することを目的とする。

#### （問題点を解決するための手段）

高温下でのセラミックコーティングの剥離、素地金属の高温酸化等の問題を解決する為、本発明者らは、先ず、従来法で金属表面をできるだけ清浄にする事を試みたが、前記問題は解決できなかった。そこで、セラミックコーティングを行なう前の前処理として種々の表面処理を検討した結果、リン酸アルミニウム被膜を形成させた上にセラミックコーティングを施すと、高温での素地金属の酸化が抑制され、又、セラミックコーティングが高温下で剥離しないことを見出した。

ここで述べるリン酸アルミニウム被膜とは、特公昭53-6945号公報において、本出願人が、アルミニウムイオンを0.01~10g/l、リン酸イオンを1~100g/l含有するpH1.5~5の酸性リン酸液で化成処理又は電解処理する事により被膜形成方法を提案したもので、被膜の主成分はリン酸アルミ

ニウム ( $\text{AlPO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) である。

この公報の発明は、その「発明の詳細な説明」の欄に記載されてある通り、鉄鋼材料の防錆処理を目的として、それ以前の亜鉛、マンガン、カルシウム等のリン酸塩、クロメート被膜に代わる被膜を形成することを提案しており、また塗装の具体例としてはアクリル樹脂塗料が挙げられているに過ぎない。

#### （作用）

前記リン酸アルミニウム被膜がセラミックコーティング下地として優れたものであることは本発明者による重大なる発見であるので、リン酸アルミニウム被膜の作用について詳しく述べる。

第1図は上記公報記載の方法で調製したリン酸アルミニウム被膜の熱重量変化および示差熱分析を500°Cまで行なった結果を示すグラフである。リン酸アルミニウム被膜は非晶質の  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  であるが、第1図に示す様に150°C~200°C位で  $\text{XH}_2\text{O}$  が失われ（約12%の重量減）、その後500°Cま

での高温で安定なAlPO<sub>4</sub>となる。

即ち、50~100°Cでは吸着水が、150°C付近では結晶水が夫々失われるが200°C以上では重量変化がなく、従って熱的に安定したAlPO<sub>4</sub>を示しているのである。本発明においては、リン酸アルミニウム被膜の乾燥温度を特定するものではなく、その被膜を例えれば常温乾燥しても被膜に含まれる水分結晶水等は次のセラミックコーティングの焼付けの際に飛散するので該コーティングの密着性に影響しないものと想定される。

セラミックのコーティングの際の焼付け、CVD等で基材表面の温度が高温になるが、AlPO<sub>4</sub>は上記した脱水以上の分解をせず、セラミックコーティングとの密着性を高める下地として作用する。

従来方法の様に金属表面を清浄にしてセラミックコーティングを施した場合は耐熱試験で金属表面が酸化され、又セラミックコーティングが剥離してしまう。これに対して、リン酸アルミニウム被膜の上にセラミックコーティングを行なっ

液にアルミニウム化合物添加後苛性ソーダ、苛性カリ、アンモニア等によりpH=1.5~5.0に調整する。pH1.5未満では被処理物である金属のエッチング作用が大であり、pH5.0を超えると浴中にリン酸アルミニウム、水酸化アルミニウムの沈殿が多量に生成し不利である。必要に応じては酸化剤および被膜促進剤として硝酸イオン0~20g/l、好ましくは1~5g/l、塩素酸イオン0~20g/l、好ましくは1~5g/l、ニッケルイオン0~5g/l、好ましくは0.01~2g/l等を酸性リン酸溶液含有させることができる。また被膜重量を増加させるために、硫酸イオン0~10g/lを含有させる事もできる。

本発明に使用される金属としては鉄、鋼、ステンレス鋼板、耐熱鋼、アルミニウム、アルミニウム合金等のリン酸によりエッチング可能かつ耐熱性向上の必要な金属材料を挙げる事ができる。

被膜形成の操作としては、金属を、30~90°Cに加温した上記酸性リン酸溶液に1~5分間浸漬成いはスプレーして通常の化成処理と同様に被膜化成

たものは耐熱試験でセラミックコーティングが全く剥離せず金属の酸化も抑制される。これによりセラミックコーティングの本来の目的である耐熱コーティングとしての性能が一層高められる。

以下、本発明の具体的構成について詳しく説明する。

#### (実施例)

リン酸アルミニウム被膜の処理液に使用するアルミニウムイオンは硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム等のアルミニウム化合物を酸性リン酸溶液に固体又は液体として添加後pH調整する事により調製される。溶液中のアルミニウムイオン含有量は0.01~10g/l好ましくは0.2~3g/lとする。0.01g/l未満ではリン酸アルミニウム被膜の付着量が少なく、3g/lを超えると経済的に不利である。酸性リン酸溶液はリン酸又は第1リン酸ソーダ、第2リン酸ソーダ等を水で希釈してリン酸イオンとして1~100g/l好ましくは5~50g/l含有する様に調整され、例えばリン酸溶

を行なうか又は被処理物である金属を両極或いは対極をカーボン電極、アルミニウム、ステンレスを使用して両間距離20~500μm電流密度0.1~20A/dm<sup>2</sup>、好ましくは3~5A/dm<sup>2</sup>、通電時間5秒~5分で交流電解化成を行なう。更に被処理物である金属を陰極にし、対極を上記電極を用いて陰極電解化成し、必要に応じて電解化成に漫濁化成を併用する事が出来る。

この様にして被膜を形成させた後、乾燥焼付けをして150°C以上の温度で行なう事が望ましい。

この被膜の上にセラミックコーティングを施すのであるが、塗膜の焼付けあるいは塗膜の使用時の温度が高温になってAlPO<sub>4</sub>の耐熱性を活用できるのであれば、セラミックコーティング剤としては特に制限がなく、セラミックの種類としては炭化物系、窒化物系、硼化物系、酸化物系、ケイ化物系、これらの混合物および化合物系などを採用することができ、またアルカリ金属ケイ酸塩系、金属アルコキシド系、シリカゲル系、シリコーン系などを採用することができる。またセラ

ミックコーティング方法は塗布焼付法とすると従来のCVD法にはほぼ匹敵する塗膜密着性が得られる。但し、CVD法においても基材が高温になるから、リン酸アルミニウム被膜の耐熱性がセラミックコーティング中に活用される。さらに基材をセラミックコーティング中に200~400に加熱してもよい。

また、イオンスパッタ法、あるいは溶射法においても上記と同様の効果が期待される。

以下、さらに実験例により本発明をより詳しく説明する。

#### 実施例1

##### 化成処理

試験片：SPCC鋼板（70×150×0.8mm）

##### 処理液組成：

$\text{PO}_4^{3-}$	22.8g/l
$\text{Al}^{3+}$	0.8g/l
$\text{NO}_3^-$	3.1g/l

上記処理液を水酸化ナトリウムで中和し、pH

2.5程度に調整する。

##### 処理条件：浸漬処理

温度 60°C 処理時間 3分

上記処理条件で予め表面を清浄にした試験片を化成処理し、更に水洗・乾燥した結果、被膜重量1g/m<sup>2</sup>の被膜が得られた。次いで、この上に市販セラミックコーティング剤（（株）日板研究所製グラスカ90、金属アルコキシド系（無色透明）セラミックコーティング剤、セラミック成分—アルコキシラン：19~23%）を浸漬塗布し、150°Cにて30分間焼付け、無色透明なセラミックコーティングを形成させた。膜厚は5μmであった。

#### 実施例2

##### 電解処理

試験片：SPCC 鋼板（70×150×0.8mm）

##### 処理液組成：

$\text{PO}_4^{3-}$	25g/l
$\text{Al}^{3+}$	1.2g/l
$\text{NO}_3^-$	9.0g/l

上記処理液を水酸化ナトリウムで中和し、pH  
2.5に調整した。

##### 処理条件：

処理温度	65°C
電流密度	5A/dm <sup>2</sup>
通電時間	30秒
極比	1:1
極間距離	40mm
対極	カーボン板

上記条件にて予め表面を清浄にした試験板を陰極にして直流電解化成処理した。次いで、水洗し、乾燥したのち、この上に実施例1と同じセラミックコーティングを施した。又、比較として無処理（脱脂により表面を清浄にしたのみの鋼板）に実施例1,2と同じセラミックコーティングを施したもの用意した。

これら無処理、実施例1、実施例2の試験片を250°C、400°C、500°Cで2時間オーブン中で加熱し、その後、室温にて放冷し、外観を調べた結果を表1に示す。尚、金属表面の酸化変色性については透

明なセラミック被膜を通して又はその被膜が剥離した場合は剥離部の金属表面に対して夫々目視観察したものである。

(以下、余白)

表 1 耐熱試験後の外観

	250°C 2hr	400°C 2hr	500°C 2hr
無処理	剥離なし 若干ブルーイング	70%剥離 ブルーイング	全面剥離 ブルーイング
実施例 1	剥離なし ブルーイングなし	剥離なし ブルーイングなし	剥離なし 若干ブルーイング
実施例 2	剥離なし ブルーイングなし	剥離なし ブルーイングなし	剥離なし ブルーイングなし

以上の試験結果により明らかな如く、セラミックコーティング前にリン酸アルミニウム被膜を形成させると、そのコーティングの高温付着性が優れかつ素地金属の変色も抑制されるといった効果が付与されるが、その効果の主因はリン酸アルミニウム被膜の耐熱性に負う処が大である。

施工後、オーブン中で各温度にて加熱後、室温まで冷却する

口. 評価：セラミックコーティングの密着性と試験板素地の変化を目視にて観察

コーティング密着性：(優)5剥離なし>0全面剥離  
素地変化 : (優)5変化なし>0ブルーイング

表2の各種セラミックコーティングはいずれも浸漬処理により塗布し、焼付けを行ない試験に供した。その結果は表3の通りである。

(以下、余白)

## 実施例 3

実施例1及び2の化成処理を行なった後、表2に示した各種市販のセラミックコーティングを施し、試験に供した。その結果を表3に示す。

## 試験方法

## 1. 耐食性

イ. 方法：塩水噴霧試験にて行なう

ロ. 評価：ASTM-D714-56塗膜ブリスタ発生評価  
基準のブリスタを鏡におき換えて評価

鏡サイズ：(優)10変化なし>0鏡大(劣)

鏡面積 : (優)F密度小>M>MD>D全面鏡  
(劣)

## 2. 耐熱性評価

イ. 方法：下地処理及びセラミックコーティン

表2 供試したセラミックコーティングの種類  
および焼付条件

No	商品名(メーカー)	組成概要	焼付条件
1	グラスカ90 (日研研究所)	金属アルコキシド系(セラミック組成-アルコキシラン)	150°C ×20分
2	CRM-100 (奥野製薬)	アルカリケイ酸塩系(セラミック組成-SiO <sub>2</sub> )	200°C ×5分
3	MOTI-P11a (東京応化工業)	アルカリ金属塩系(セラミック組成-TiO <sub>2</sub> )	500°C ×30分
4	シリビーコート (セントラルガラス)	アルカリケイ酸塩系(セラミック組成-SiO <sub>2</sub> )	180°C ×5分
5	CM2000 (松下電工)	珪藻シリカ系	250°C ×20分

表3 耐食性および耐熱性

下地 処理	セラミック コーティング	耐食性			耐熱性		
		72 hr	144 hr	240 hr	250°C x2hr	500°C x2hr	
無処理	グラスカ90	4P	0	-	A 5	B 5	A 0
	MOFTI-Film	10	0	-	5 5	4 5	4 5
	CRM100	17	0	-	5 5	2 5	2 5
実施例 1の方法	グラスカ90	10	8MD	4MD	5 5	5 5	5 5
	CRM100	10	8D	2D	5 5	5 5	5 5
	MOFTI-Film	10	5P	0	5 5	5 5	5 5
実施例 2の方法	グラスカ90	10	9P	3MD	5 5	5 5	5 5
	CRM100	10	6D	0	5 5	4 5	4 5
	MOFTI-Film	10	8MD	2D	5 5	5 5	5 5

備考：Aは密着性の評価、Bは素地変化の評価を示す。

## (発明の効果)

前処理なしにセラミックコーティングを施すと、金属表面が酸化された上、セラミックコーティングが剥離してしまうが、リン酸アルミニウム被膜を形成させたものでは500°Cまで剥離せず、又金属表面の酸化も抑制されている。

このような塗布焼付け法により達成された耐熱性は従来のCVD法に匹敵するものである。そこで本発明の方法は、処理温度が高く、素材が熱変形を起こし、かつ処理時間が2~8時間と長く生産性が悪く、しかも装置コストが高価であるというCVD法の欠点をもたない方法である。即ち、本発明を塗布焼付法に適用すると、処理法が簡単で、生産性も高く、応用範囲が広いという特長がある。

また、本発明の方法はCVD法等にも適用可能であって、この場合は密着性を一層優れたものとする。

手 続 極 正 書 (自発)

昭和63年8月24日

特許庁長官 吉田文毅殿

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第192591号

## 2. 発明の名称

金属へのセラミックコーティング法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

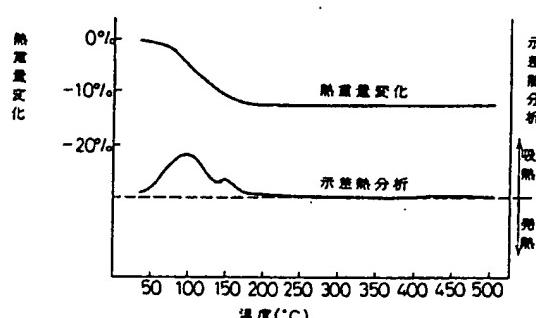
名称 日本バーカライジング株式会社

## 4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579)青木 朗

方 式 (外5名)  
審査 (植用)特許庁  
63.8.24

第1図

## 手続補正書

昭和 63 年 10 月 12 日

## 5. 補正の対象

## 1. 図面

明細書の「図面の簡単な説明」の欄

## 6. 補正の内容

1. 図面(第1図)を添付の通り提出します。
2. 明細書第20頁第18行目、「とする。」の後に下記記載を加入する。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はリン酸アルミニウム被膜の、加热温度と、熱重量変化および示差熱分析結果との関係を示すグラフである。」

## 7. 添付書類の目録

図面(第1図)

1通

特許庁長官 吉田文毅殿

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第192591号

## 2. 発明の名称

金属へのセラミックコーティング法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本バーカライジング株式会社

## 4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (8579) 青木 朗

(外5名)



方 式

## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 6. 補正の内容

1. 明細書8頁8行「(実施例)」を削除する。
2. 同11頁10行「実験例」を「実施例」に補正する。